

(2) Japanese Patent Application Laid-Open No. 9-29251 (1997)

“Ultrapure Water Producing Apparatus”

The following are the extracts relevant to the present invention:

5

This invention relates to an ultrapure water producing apparatus, and more particularly to an ultrapure water producing apparatus for producing ultrapure water in which a concentration of dissolved oxygen is extremely low.

As show in Fig. 1, a primary pure water (generally, pure water with TOC  
10 concentration of 2bbp or lower), which has been obtained by various pre-treatments, is flown through a subtank 11, a pump 12, a heat exchanger 13, an ultraviolet oxidation unit with low pressure mercury lamp 14, an ion exchanger (in this example, a demineralizer obtained by mixing an anion exchange resin and a cation exchange resin in accordance with ion load), a membrane deaeration system 16 and an  
15 ultrafiltration equipment 17 subsequently in this order, so that ultrapure water in which a concentration of dissolved oxygen is extremely low is produced. Then, the produced ultrapure water with an extremely low concentration of dissolved oxygen is supplied to a use point 18.

The membrane deaeration system includes a deaerating membrane having  
20 one end from which water is supplied and the other end which is exhausted by a vacuum pump. Dissolved oxygen penetrates the membrane and moves toward the other end of the membrane which is exhausted by the vacuum pump, then to be removed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-29251

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/44			C 0 2 F 1/44	J
B 0 1 D 19/00			B 0 1 D 19/00	H
C 0 2 F 1/20			C 0 2 F 1/20	Z
1/32			1/32	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-180018

(22) 出願日 平成7年(1995)7月17日

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 古川 征弘

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72) 発明者 小泉 求

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

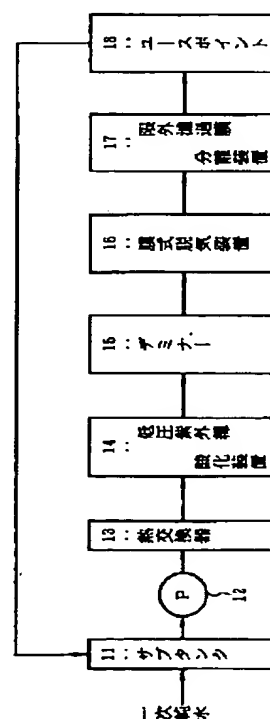
(74) 代理人 弁理士 重野 剛

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

(57) 【要約】

【課題】 溶存酸素量が著しく低い超純水を製造する。

【解決手段】 前処理工程より得られた一次純水をサブ  
タンク11、ポンプ12、熱交換器13、低圧紫外線酸  
化装置14、イオン交換装置15、膜式脱気装置16及  
び限外濾過膜分離装置17に順次に通水し、得られた極  
低溶存酸素の超純水をユースポイント18に送る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一次純水を導入し、少なくとも紫外線照射酸化装置とイオン交換純水装置とを有するサブシステムに通水して超純水を得る超純水製造装置において、該イオン交換純水装置の後段に膜式脱気装置を配置したことを特徴とする超純水製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

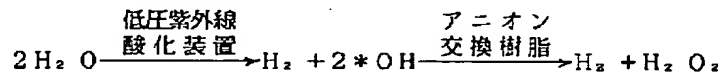
【発明の属する技術分野】 本発明は超純水製造装置に係り、特に溶存酸素濃度がきわめて低い超純水を得る超純水製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体洗浄用水として用いられている超純水は、図 2 に示すように前処理システム 1、一次純水システム 2 及びサブシステム 3 から構成される超純水製造装置で原水（工業用水、市水、井水等）を処理することにより製造されている。図 2 において、各システムの役割は次の通りである。

【0003】 凝集、加圧浮上（沈殿）、濾過装置等よりなる前処理システム 1 では、原水中の懸濁物質やコロイド物質の除去を行う。逆浸透膜分離装置、脱気装置及びイオン交換装置（混床式又は 4 床 5 塔式）を備える一次純水システム 2 では原水中のイオンや有機成分の除去を行う。なお、逆浸透膜分離装置では、塩類除去のほかにイオン性、コロイド性の TOC を除去する。イオン交換装置では、塩類除去のほかにイオン交換樹脂によって吸着又はイオン交換される TOC 成分を除去する。脱気装置（窒素脱気又は真空脱気）では溶存酸素の除去を行う。

【0004】 熱交換器、低圧紫外線酸化装置、ポリッシャー（非再生式イオン交換樹脂装置）及び限外濾過膜分離装置を備えるサブシステム 4 では、水の純度をより一層高め超純水にする。なお、低圧紫外線酸化装置では、低圧紫外線ランプより出される 185 nm の紫外線により TOC を有機酸さらには CO<sub>2</sub> まで分解する。分解された有機物及び CO<sub>2</sub> は後段のイオン交換樹脂で除去される。限外濾過膜分離装置では、微小粒子が除去されイ\*



【0011】 即ち、低圧紫外線酸化装置入口では水（H<sub>2</sub>O）と TOC が存在するが、一次純水中の TOC が極めて低い場合、紫外線酸化装置における紫外線照射量が設計値よりも過剰となる。（例えば、紫外線照射量を TOC 10 ppb に対応した照射量とした紫外線酸化装置に TOC 5 ppb の一次純水が流入する場合、紫外線照射量が TOC 5 ppb 分だけ過剰となる。）そして、H<sub>2</sub>O が、この過剰な紫外線の照射により OH ラジカルを介して H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>（過酸化水素）となり、溶存酸素は TOC 分解に使用されるために見掛け上溶存酸素濃度が低下

\* オン交換樹脂の流出粒子も除去される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 超純水中の溶存酸素は、シリコンウェハーの自然酸化膜の厚さをコントロールする上で重要な因子であるが、上記従来の超純水製造装置によれば、溶存酸素濃度が 5～10 ppb 程度となってしまう、さらに低い溶存酸素値が要求されるケースでは要求水質を満足できなくなる。

【0006】 本発明は、超純水中の溶存酸素を効率的に除去できる超純水製造装置を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の超純水製造装置は、一次純水を導入し、少なくとも紫外線照射酸化装置（紫外線酸化装置）とイオン交換純水装置とを有するサブシステムに通水して超純水を得る超純水製造装置において、該イオン交換純水装置の後段に膜式脱気装置を配置したことを特徴とする。

【0008】 本発明者らは、図 2 に示されるような超純水製造装置における溶存酸素濃度の推移を調べた結果、サブシステム内の低圧紫外線酸化装置出口で一旦溶存酸素濃度は低下するが、後段のポリッシャー出口で再度低圧紫外線酸化装置入口の溶存酸素濃度まで（場合によってはそれ以上に）上昇してしまい、結果的に低圧紫外線酸化装置の溶存酸素除去効果が表れないことを確認した。即ち、一次純水システムの流出水の溶存酸素濃度は約 5～10 ppb であり、この水が低圧紫外線酸化装置で処理されることにより、溶存酸素濃度は 0～5 ppb に低減するが、ポリッシャー出口水の溶存酸素濃度は再び 5～10 ppb 程度に上昇しており、結果として得られる超純水の溶存酸素濃度は 5～10 ppb となる。

【0009】 本発明者らは、この現象について鋭意検討した結果、下記（1）式のような反応が低圧紫外線酸化装置からポリッシャーの間で生じていることを見出した。

## 【0010】

## 【化 1】

する。しかし、生成した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> はポリッシャー（特にポリッシャー内のアニオン交換樹脂）の接触触媒作用で分解され、再度 O<sub>2</sub> が発生するため、ポリッシャー出口水の溶存酸素濃度が上昇する。

【0012】 本発明は、紫外線酸化装置からイオン交換装置を通ることにより発生した溶存酸素を膜式脱気装置で除去することにより、得られる超純水中の溶存酸素値を低下させるようにしたものである。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照して本発明を詳

細に説明する。

【0014】図1は本発明の超純水製造装置の一実施例を示す系統図である。

【0015】各種前処理工程より得られた一次純水（通常の場合、TOC濃度2ppb以下の純水）をサブタンク11、ポンプ12、熱交換器13、低圧紫外線酸化装置14、イオン交換装置（本実施例ではアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とをイオン負荷に応じて混合したデミナー）15、膜式脱気装置16及び限外濾過膜分離装置17に順次に通水し、得られた極低溶存酸素の超純水18を送る。

【0016】膜式脱気装置としては、脱気膜の一方の側に水を流し、他方の側を真空ポンプで排気し、溶存酸素を膜を透過させて真空側に移行させて除去するようにしたものが用いられる。なお、この膜の真空側には若干の水分が脱気膜を透過して出てくるので、この真空側に窒素等のガスを流し、水分を除去して膜性能の低下を防止するのが好ましい。N<sub>2</sub>流量は一定でも良く、変動させても良い。

【0017】脱気膜は、酸素、窒素、蒸気等のガスは通過するが水は透過しない膜であれば良く、例えば、シリコンゴム系、ポリテトラフルオロエチレン系、ポリオレフィン系、ポリウレタン系等がある。この脱気膜としては市販の各種のものを用いることができる。

【0018】この膜式脱気装置の真空度は55～70Torr、N<sub>2</sub>等のガスの真空側流量は水流量の5～25%とするのが好ましい。なお、この運転条件は、膜性能により任意に設定できるが、通常上記のような範囲が好ましい。真空度が過度に低いと脱気効率が低下し、逆に過度に大きいと膜を通して水も透過側に出てきて効率が悪くなる。N<sub>2</sub>流量は過度に少ないと水分除去が十分でなく脱気効率が低下し、大きすぎると真空度が上がらず脱気効率が低下する。

【0019】なお、図1の構成は本発明の一例であり、本発明はサブシステムにおいて紫外線酸化装置、イオン交換装置及び膜式脱気装置を備えている限り各種の機器を組み合わせることができる。例えば、膜脱気の後に限外濾過（UF）装置や逆浸透膜装置を設置しても良い。また、原水をpH4.5以下の酸性下、かつ、酸化剤存在下で加熱分解処理して原水中の尿素及び他のTOC成分を分解した後、脱イオン処理する装置を組み込むこともできる。紫外線酸化装置、イオン交換装置、膜式脱気装置は多段に設置されても良い。なお、図1のように、膜式脱気装置の後段にUF装置を設置することにより、脱気膜で発生した微粒子を除去し、ユースポイントへの持ち込みを阻止できる。

【0020】本発明においては、紫外線酸化装置で紫外

線照射された水をイオン交換樹脂に接触させた後、膜脱気処理することが重要であり、膜式脱気装置を紫外線酸化装置とイオン交換樹脂との間に配置しても、得られる超純水中の溶存酸素は低減しない。

【0021】

【実施例】以下に比較例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0022】比較例1

原水（厚木市水：TOC700～800ppb、溶存酸素8000ppb、電導度240μS/cm）を図2の装置によって処理して超純水を製造した。

【0023】実施例1～3

サブシステムを、膜式脱気装置を組み込んだ図1のものとし、膜式脱気装置の運転条件及び通水量を表1の通りとしたほかは比較例1と同様にして超純水を製造した。

【0024】この比較例及び実施例における各装置の様子は下記の通りである。

【0025】低圧紫外線照射酸化装置：80W×4本（0.32kW）

（発生波長：185nm及び254nm）

ポリッシャー（デミナー）：カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂とを混合充填した混床式イオン交換装置  
SV=70～80hr<sup>-1</sup>

限外濾過膜分離装置：KU-1010（栗田工業株式会社製）

脱気膜：Hoechst Celanese 製 Liqui-Cel 1本

ハウジング：5PCH-120

カートリッジ：5PCH-118, SN:1221

【0026】

【表1】

	水流量 (m <sup>3</sup> /Hr)	膜式脱気装置	
		真空度 (Torr)	N <sub>2</sub> 流量 (Nm <sup>3</sup> /H)
実施例1	1.8	70	0.5
実施例2	4	55	0.5
実施例3	3	65	0.5
比較例1	3	—	—

【0027】得られた超純水の電導度と低圧紫外線酸化装置以降の各装置の流出水の溶存酸素は表2に示す通りであった。

【0028】

【表2】

	溶 存 酸 素 (ppb)					超純水 電導度 ( $\mu$ S/cm)
	一次純水	紫外線酸化 装置 出口	デミナ出口	脱気装置 出口	UF 出口	
実施例 1	< 5	< 5	9	1	1	18.24
実施例 2	< 5	< 5	7	< 1	< 1	18.24
実施例 3	< 5	< 5	7	< 1	< 1	18.24
比較例 1	< 5	< 5	7~10	—	7~11	18.24

【0029】表 2 より、本発明例によると溶存酸素濃度が極めて低い超純水が得られることが明らかである。

【0030】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の超純水製造装置によると、溶存酸素濃度が著しく低い超純水を製造できる。

【図面の簡単な説明】

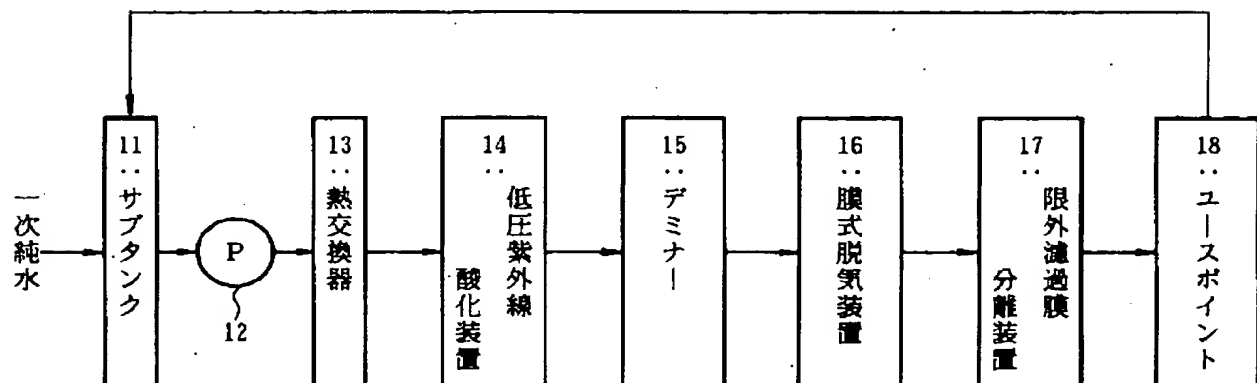
【図 1】本発明の超純水製造装置の一実施例を示す系統図である。

【図 2】従来の超純水製造装置を示す系統図である。

【符号の説明】

- 1 前処理システム
- 2 一次純水システム
- 3 サブシステム
- 11 サブタンク
- 12 ポンプ
- 13 熱交換器
- 14 低圧紫外線酸化装置
- 15 イオン交換装置 (デミネー)
- 16 膜式脱気装置
- 20 16 膜式脱気装置
- 17 限外濾過膜分離装置

【図 1】



【図 2】

